

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929.

N° 15.

**DOSAGE POLARIMÉTRIQUE
DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE
MALIQUE**

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Juin 1929

PAR

Henri BESSON

Pharmacien

JURY { MM. BOUGAULT, Président.
HERISSEY, Chargé de Cours.
FLEURY, Agrégé.



PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1929

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1928-1929

N° 15.

**DOSAGE POLARIMÉTRIQUE
DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE
MALIQUE**

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Juin 1929

PAR

Henri BESSON

Pharmacien

JURY {

MM. BOUGAULT, Président.
HERISSEY, Chargé de Cours.
FLEURY, Agrégé.



PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

—
1929

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, O. *, 🌿 I.
PERROT, Assesseur, O. *, 🌿 I.
G. DURSANT, Secrétaire, *, 🌿 I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, 🌿 I.....	Cryptogamie et Microbiologie
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. *, 🌿 I.....	Chimie organique.
PERROT, O. *, 🌿 I.....	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, *, 🌿 I.....	Zoologie.
GRIMBERT, *, 🌿 I.....	Chimie biologique.
LEBEAU, O. *, 🌿 I.....	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. *, 🌿 I.....	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, *, 🌿 I.....	Toxicologie.
BOUGAULT, *, 🌿 I.....	Chimie analytique.
GORIS, *, 🌿 I.....	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, 🌿 I.....	Botanique générale.
TASSILLY, *, 🌿 I.....	Physique.
DAMIENS, *, 🌿 I.....	Chimie minérale.

Professeurs honoraires : MM. MOUREU, G. O. *, 🌿 I.
A. VILLIERS, *, 🌿 I.

CHARGÉS DE COURS

MM. N***	Minéralogie.
Marc HONNORAT, *, 🌿 I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, *, 🌿 I.....	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, 🌿 I.	MM. PICON, 🌿 I.
LUTZ, *, 🌿 I.	FABRE, 🌿 A.
LAUNOY, *, 🌿 A.	MASCRÉ, 🌿 I.
HÉRISSEY, *, 🌿 I.	FLEURY, 🌿 I.
DELABY, *, 🌿 A.	BACH, 🌿 I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, 🌿 I.....	Chimie générale.
SOMMELET, *, 🌿 I., FABRE, 🌿 A. :	<i>agrégés,</i>
	chargés des travaux de Chimie analytique
SOUÈGES, 🌿 I.....	Micrographie.
LEROUX, 🌿 I.....	Physique.
DEVAL, 🌿 I.....	Microbiologie.
HÉRISSEY, *, 🌿 I., DELABY, *, 🌿 A. et PICON, 🌿 I. :	
	<i>agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année</i>
<i>Bibliothécaire en chef</i> : M. BEAULIEUX, 🌿 I.	

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUGAULT,
Pharmacien de l'Hôpital de la Charité,
Chevalier de la Légion d'Honneur.

Respectueux hommage.

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

DOSAGE POLARIMÉTRIQUE DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE L'ACIDE MALIQUE

INTRODUCTION

Depuis longtemps le dosage de l'acide tartrique est apparu aux yeux des chimistes comme un problème fort intéressant. L'application aux vins, aux lies, aux tartres bruts fut le principal, sinon le seul but vers lequel se sont orientées les recherches. La littérature à ce sujet est si abondante qu'elle pourrait constituer à elle seule l'objet d'une monographie intéressante.

De toutes les méthodes reposant sur des manipulations d'ordre essentiellement chimique, nous détacherons celles qui utilisent les propriétés optiques de l'acide tartrique.

Le dosage polarimétrique constituant d'ordinaire une opération assez simple est compliqué ici du fait que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique est faible : $+15^\circ$ environ et les déviations observées ne peuvent donner aucune précision pour un dosage. En outre, ce pouvoir rotatoire varie suivant la concentration :

$$(+15^\circ 06 = 0,131 \text{ c}) \quad (1)$$

[Londelt (2)]

(1) C, exprime la concentration, c'est-à-dire le poids d'acide dissous dans 100 cm³ d'eau distillée.

(2) *D. ch. G.*, t. 6, 1873, p. 1075.

et aussi suivant le pH des solutions. Ce dernier fait, connu depuis longtemps, n'a été que récemment mis en lumière par Vlès et Vellinger (1).

Le problème du dosage polarimétrique de l'acide tartrique étant présenté sous ce jour, les recherches se sont surtout orientées vers la possibilité d'augmenter le pouvoir rotatoire et autant que possible de le fixer.

Le premier travail relatif à ce sujet est celui de Colson (2) où l'auteur propose la formation de tartrate d'éthylènediamine. Le procédé permet le dosage de l'acide tartrique en présence d'acide citrique ; mais le pouvoir rotatoire obtenu est encore peu élevé (40° environ).

Puis viennent en 1902 les études de Kenrick (Ed. B.) et Kenrick (Fr. B.) (3) et en 1903 de Richardson et Gregory (4) où les auteurs utilisent les rotations spécifiques énormes acquises par l'acide tartrique lorsqu'il est mis en présence de molybdate d'ammonium. Ces deux procédés donnent des déviations particulièrement intéressantes pour le dosage de traces d'acide tartrique.

En 1918, Willaman (5) indique un mode de dosage de l'acide tartrique en présence d'acide malique, basé sur les travaux de Yoder (6), lequel précise l'action de l'acétate d'uranyle sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et de l'acide malique.

Auerbach et Krüger (7) en 1923 ont publié un procédé de dosage de l'acide malique en présence d'acide tartrique. Le principe de ce procédé est le même que celui du procédé Willaman : formation des combinaisons uraniques et molybdiques des acides malique et tartrique.

Si importantes que soient les déviations obtenues pour

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 37, 1925, p. 841-845.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, 1896, p. 158-163.

(3) *Journ. am. chem. Soc.*, t. 24, 1902, p. 928-944.

(4) *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. 22, 1903, p. 405-409.

(5) *Journ. am. chem. Soc.*, t. 40, 1918, p. 693-704.

(6) *Journ. ind. eng. Chem.*, t. 3, 1911, p. 563-574.

(7) *Zeits. Unters. Nahr. Genussz.*, t. 46, 1923 (2), p. 97-154.

ces acides par l'exaltation rotatoire des sels d'uranium et de molybdène, l'application pratique en est délicate et nécessite des conditions opératoires rigoureusement observées.

Il est maintenant démontré qu'à ces phénomènes d'exaltation rotatoire de l'acide tartrique et des acides alcools en général, correspond la formation de composés définis. Les études de Darmois (1) sur ce sujet, d'ailleurs très complexe, sont probantes. Elles ont permis en outre à cet auteur de montrer que les réactions dont dépendaient ces phénomènes étaient le plus souvent, sinon toujours, des réactions d'équilibre. Nous aurons recours à cette donnée, dans l'exposé de notre travail, pour expliquer certains faits constatés au début de nos recherches.

Le molybdate d'ammonium, l'acétate d'uranyle, ne sont pas les seuls composés capables d'augmenter la déviation spécifique de l'acide tartrique. C'est ainsi que dans cet ordre d'idée on a remarqué depuis longtemps l'action particulièrement intéressante de l'antimoine. Sur les conseils de Monsieur le Professeur Bougault, nous avons recherché une application pratique de cette action pour mettre au point une méthode *rapide* de dosage de l'acide tartrique.

Au cours de nos essais nous avons d'abord cherché à obtenir une exaltation rotatoire intéressante avec l'acide antimoniotartrique ; mais rapidement nous avons acquis la conviction que nous nous trouvions en présence d'un état d'équilibre et avons utilisé par la suite le procédé qui a fait de notre part (2) l'objet d'une note au *Journal de Pharmacie et de Chimie*.

Au cours de nos recherches nous avons constaté que notre procédé pouvait s'appliquer au dosage de l'acide malique.

(1) *Journ. Chim. phys.*, t. 23, 1926, p. 130.

(2) *Journ. Pharm. Ch.*, 8^e série, t. 5, 1927, p. 539-544.

Avant d'aborder le sujet de ce travail nous tenons à exprimer à M. le Professeur Bougault nos sentiments de vive reconnaissance pour l'accueil si bienveillant que nous avons trouvé dans son laboratoire et pour les conseils éclairés dont il nous a constamment entouré pendant la durée de nos recherches.

Nous prions M. le Professeur agrégé Herissey d'agréer tous nos remerciements pour l'indulgent intérêt qu'il nous a témoigné.

Nous remercions M. le Professeur agrégé Fleury d'avoir bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

Nous adressons à M. Cattelain, préparateur du laboratoire de chimie analytique, l'expression de notre vive gratitude pour la façon si amicale dont il nous a fait profiter de ses parfaites connaissances analytiques et bibliographiques.

PLAN

CHAPITRE I. — Historique des procédés de dosage polarimétrique des acides tartrique et malique.

CHAPITRE II. — Résumé des essais effectués en vue d'obtenir une exaltation pratiquement utilisable du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique au moyen de l'acide antimoniotrique.

CHAPITRE III. — Mise au point du procédé permettant de transformer intégralement les acides tartrique et malique en émétiques.

CHAPITRE IV. — Applications.

CONCLUSIONS.

CHAPITRE I

HISTORIQUE DES PROCÉDES DE DOSAGE POLARIMÉTRIQUE DES ACIDES TARTRIQUE ÉT MALIQUE

Le premier essai de dosage polarimétrique de l'acide tartrique fut tenté en 1896 par Colson (1). L'auteur s'est proposé de montrer que « le choix d'un réactif approprié communique à l'acide tartrique un pouvoir rotatoire sensiblement proportionnel à la teneur de ses dissolutions » (2). Dans ce travail on ne trouve donc qu'un essai ayant pour but de remédier à la difficulté signalée dans notre introduction : la variation du pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique suivant la concentration.

Le réactif utilisé dans ce but est l'éthylènediamine qui doit être ajouté en léger excès après neutralisation de l'acide tartrique. Cet excès donne au pouvoir rotatoire la stabilité cherchée, au moins pour ce qui concerne la concentration, car dans le même travail l'auteur signale une influence assez nette de la température sur la déviation spécifique du tartrate d'éthylènediamine. Cette variation, de l'ordre de une minute par degré de température, doit faire l'objet d'une correction afin de toujours ramener à $t=14^{\circ}$. Des formules donnent l'équivalent en acide tartrique des déviations observées.

L'application du procédé au dosage de l'acide tartrique dans le mélange (acide tartrique+acide citrique)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, 1896, p. 158-163.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, 1896, p. 158.

constitue une des parties les plus intéressantes du travail, bien qu'elle nécessite une nouvelle formule de correction, relative à la densité de la solution. Ce procédé ne peut être utilisé qu'en présence d'acides libres et de mélanges qualitativement bien définis. Il s'adresse de plus à des solutions concentrées puisque le pouvoir rotatoire obtenue n'est que de $+42^{\circ},15$.

En 1902 a été publié par Kenrick (Ed. B.) et Kenrick (Fr. B.) (1) le premier travail où il soit question de mettre à profit les rotations énormes obtenues pour l'acide tartrique lorsqu'il est mis en présence de molybdate d'ammonium.

Les auteurs donnent les résultats des expériences qu'ils ont faites, dans le but de déterminer l'effet de substances variées sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et des mélanges d'acide tartrique et de sucres.

Toutes ces expériences faites en milieu ammoniacal ont montré que l'aluminium, l'étain, le plomb, les sels de manganèse, le fer, le nickel, le cobalt et plus spécialement l'arsenic, l'antimoine et le bismuth ont une influence non négligeable sur les déviations polarimétriques. C'est d'après ces essais préliminaires que les auteurs ont classé en trois groupes les substances dans lesquelles on peut avoir à doser l'acide tartrique.

GRUPE I. — Renfermant l'acide tartrique sous forme de tartrates, mais ne contenant pas de corps capables d'influencer la rotation, ni actifs par eux-mêmes.

GRUPE II. — Renfermant à la fois de l'acide tartrique et des sucres. (Sels effervescents).

GRUPE III. — Renfermant l'acide tartrique avec un ou plusieurs corps agissant sur le pouvoir rotatoire en même temps que des corps actifs à l'état de traces.

(1) *Journ. am. chem. Soc.*, t. 24, 1902, p. 926-944.

Le mode opératoire du dosage varie évidemment suivant ces différents groupes.

1° *Pour le 1^{er} groupe*, si les tartrates sont complètement solubles dans l'ammoniaque, on pèse une quantité de substance ne contenant pas plus de deux grammes d'acide tartrique ; on l'humecte avec trois ou quatre cm³ d'eau dans un flacon jaugé de 50 cm³ ; puis on ajoute assez d'ammoniaque ($D^e=0,924$) pour obtenir la dissolution complète du produit en évitant toutefois d'avoir plus de 2 cm³ d'excès ; on complète à 50 cm³ avec de l'eau distillée. On filtre sur filtre sec et l'on effectue la lecture dans un tube de 2 dcm. La quantité y d'acide tartrique est donnée par la formule :

$$y=0,00519 \times$$

x étant la déviation en minutes.

Si dans le produit il y a du tartrate de calcium insoluble, on dissout 2 g. de produit dans de l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique ; on ajoute au liquide chaud 4 cm³ d'ammoniaque et une solution de 0 g. 2 de Phosphate de sodium. On transvase dans une fiole jaugée de 50 cm³, on complète avec de l'eau distillée et l'on filtre ; après lecture de la déviation la quantité d'acide tartrique est calculée en utilisant la même formule.

2° a) *Pour le 2^e groupe* et « *S'il n'y a pas de magnésium* » une quantité du mélange ne contenant pas plus de 8 g. d'acide tartrique ou de 5 g. de sucre est dissoute dans l'eau chaude et complétée à 100 cm³. On a ainsi la solution A. 25 cm³ de cette solution sont placés dans une fiole jaugée de 50 cm³ avec quelques gouttes de méthylorange. Si la solution est alcaline, on la neutralise avec de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute 1 cm³ d'ammoniaque et on complète au trait. La lecture polarimétrique donne un chiffre a .

La quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour décomposer les sels des acides organiques est déterminée avec 25 cm³ de la solution A en utilisant comme indicateur le violet de méthyle virant au vert pâle avec les acides minéraux.

A 25 cm³ de solution A on ajoute la quantité théorique d'acide chlorhydrique avec un excès de 2 cm³ ; le liquide est chauffé à 70° pendant 10 minutes puis refroidi rapidement. On l'additionne ensuite de quelques gouttes de méthylorange et d'une quantité suffisante d'ammoniaque pour obtenir un excès de 1 cm³. On complète à 50 cm³ et on fait la lecture polarimétrique qui donne un chiffre *b*.

Si *t* est la température du laboratoire,

z, le poids de sucre de la prise d'essai,

x, la rotation due à l'acide tartrique,

y, le poids d'acide tartrique,

On a :

$$z = \frac{2(a-b) 1,254}{122 - 0,5t}$$

$$x = 2a - 79,7t$$

$$y = 4 \times 0,00519 x$$

b) S'il y a du magnésium, la solution A est préparée comme ci-dessus. A 10 cm³ de cette solution on ajoute 25 cm³ d'eau, 4 cm³ d'ammoniaque et assez d'acide chlorhydrique pour avoir une solution claire. Puis le magnésium est précipité par addition de phosphate de sodium. Le précipité est filtré, lavé à la trompe, le volume du filtrat est complété à 100 cm³ et la lecture donne *c*. Le sucre est déterminé comme ci-dessus et donne *d*.

On a alors :

$$z = \frac{10(c-2d) 1,254}{122 - 0,5t}$$

$$x = 10c - 79,7z$$

$$y = 4 \times 0,00519 x$$

Si la prise d'essai contient du sucre interverti, sa proportion est déterminée au moyen du réactif cupro-potassique et l'on effectue la correction rendue nécessaire.

3° Pour le 3^e groupe, il faut considérer l'action du fer et de l'aluminium. La méthode employée est basée sur le fait que le molybdate d'ammonium non seulement accroît la rotation mais annule l'effet du fer et de l'aluminium ; toutefois la solution doit être neutre et exempte de phosphates. Une certaine quantité de l'échantillon ne contenant pas plus de 0 g. 2 d'acide tartrique, 0 g. 3 d'aluminium ou 0 g. 3 de phosphate acide de calcium, est traitée avec 10 cm³ d'une solution à 10 0/0 d'acide citrique et 10 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium contenant 44 g. de ce sel pour 250 cm³. Après 15 minutes on ajoute 5 cm³ d'une solution à 12 0/0 de sulfate de magnésium et 10 cm³ d'une solution à 20 0/0 d'ammoniaque, le volume total étant à ce moment de 35 cm³. Après quelques minutes le liquide est filtré sur filtre sec ; 20 cm³ de filtrat sont mesurés dans une fiole de 50 cm³ et neutralisés avec de l'acide chlorhydrique en présence de méthylorange. On ajoute 10 cm³ de solution de molybdate d'ammonium et une quantité suffisante d'eau pour obtenir un volume de 50 cm³ ; la solution après filtration est examinée au polarimètre. Si x est la rotation en minutes, la quantité y d'acide tartrique en grammes est donnée par la formule :

$$y = 0,00121 x$$

Le pouvoir rotatoire obtenu calculé d'après cette formule est +602°,61. L'auteur n'emploie donc le molybdate d'ammonium que dans le troisième groupe pour neutraliser l'action du fer et de l'aluminium.

Richardson et Grégory (1) en 1903 publièrent le procédé suivant de dosage de l'acide tartrique ; procédé dans lequel ils ont utilisé aussi le molybdate d'ammonium

(1) *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. 22, 1903, p. 405-409.

pour exalter le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et ainsi doser des traces de cet acide.

Pour leurs expériences ils ont adopté un polarimètre éclairé par une lumière filtrée à travers un écran composé de 12 unités de rouge et de 3 unités de jaune.

On fait d'abord un dosage approché préalable en prenant la déviation directement. On prélève une quantité de substance correspondant à 0 g. 125, 0 g. 25 ou 0 g. 625 d'acide tartrique ; on l'introduit dans une fiole jaugée de 25 cm³ et on la mélange à 3 fois son poids de molybdate d'ammonium. On complète au trait et fait la lecture dans un tube de 100 mm. à 15°5 C. Nous donnons ci-dessous la table fournie par les auteurs pour la nécessité du calcul.

Acide tartrique	Molybdate d'ammonium	Pouvoir rotatoire pour l'acide tartrique
en grammes	en grammes	en degrés
0,50 %	1,50	+ 470,50
1,00	3,00	+ 606,70
2,00	6,00	+ 747,60
2,50	7,50	+ 790,00
4,00	12,00	+ 839,00
5,00	15,00	+ 861,80

Ces chiffres montrent à la fois les rotations très élevées obtenues avec le molybdate d'ammonium et la variation du pouvoir rotatoire suivant la concentration. La première partie du procédé, c'est-à-dire la détermination approximative de la quantité d'acide tartrique par lecture directe, indique seule quel est le pouvoir rotatoire qui convient au calcul. Il est bien évident qu'il y a là une cause d'erreur difficile à éviter.

En ce qui concerne le procédé kenrick il n'est tenu aucun compte de ces variations de rotation spécifique

suivant la concentration des solutions, pas plus que de l'influence de la température.

Ce n'est qu'en 1911 que Yoder (1) tenta pour la première fois d'utiliser pratiquement l'action des sels d'uranyle sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique et de l'acide malique en vue de l'appliquer au dosage de cet acide dans les jus sucrés ; il ne fait que mentionner la possibilité de doser l'acide tartrique suivant la même méthode.

La première partie de ce travail est consacrée au dosage de l'acide malique non combiné ; il faut que la concentration en acide soit comprise entre 0,1N et 0,2N. On prélève 10 cm³ de la solution étendue convenablement et on la titre à la potasse N/10, en présence de phénolphthaléine et de méthylorange. On note le virage du méthylorange par comparaison aux teintes données par une solution N/3 d'acide acétique et N/3 d'acide acétique dont 1/4 est neutralisé par la potasse; la teinte du virage doit être intermédiaire aux deux teintes précédentes. On note le virage à la phénolphthaléine. On prélève de nouveau 20 cm³ de la solution diluée et on l'additionne de un atome d'uranium sous forme d'acétate pour chaque atome d'hydrogène (quantité déterminée par le virage de la phénolphthaléine) puis d'une quantité de potasse indiquée par le virage du méthylorange. On complète à 25 cm³ et on fait la lecture après avoir filtré sur filtre sec.

Le chiffre rapporté à 20 cm³ donne P',

La déviation de la solution primitive donne P,

Si t est la température et L la longueur du tube polarimétrique en dem., le poids d'acide malique pour 100 cm³ de la solution diluée est donnée par la formule

$$\frac{(P' - P)[1 + 0,001 (t - 20)]}{-28,8 \times 1/2 L}$$

(1) *Journ. ind. eng. Chem.*, t. 3, 1911, p. 563-574.

Le procédé pour l'acide tartrique est identique, la formule seule est différente.

Quand les acides sont combinés, il faut procéder par additions successives de potasse dans un tube polarimétrique spécial, avec ouverture latérale, et observer le maximum de déviation.

Les travaux de Yoder furent repris en 1918 par Willaman (1). Après avoir modifié le mode opératoire, il indiqua une méthode de dosage des acides malique et tartrique dans un mélange, en vue de l'analyse des jus sucrés et des sucres de fruits.

Le principe de cette méthode est le suivant : l'acétate d'uranyle et le molybdate d'ammonium augmentent considérablement les rotations spécifiques des acides malique et tartrique ; mais les combinaisons uranotartrique, molybdotartrique et molybdomalique fournissent des déviations dextrogyres alors que la déviation de la combinaison uranomalique est lévogyre.

On fait une prise d'essai contenant au minimum 0 g. 10 de chaque acide et au maximum 0 g. 6 d'acide tartrique et 0 g. 8 d'acide malique. Cette prise d'essai est neutralisée par l'ammoniaque puis traitée avec deux volumes d'alcool à 95° pour précipiter les pectines ; on filtre et lave à l'alcool. Au filtrat on ajoute un excès d'une solution type d'acétate de baryum et assez d'alcool à 95° pour faire 14 fois le volume de la solution primitive. Le précipité des sels de baryum est recueilli par centrifugation, repris par l'eau chaude, porté à l'ébullition et additionné d'une solution type de sulfate d'ammonium pour décomposer le malate et le tartrate de baryum. Le mélange est concentré au B.M. à environ 80 cm³ et transvasé dans une fiole jaugée de 100 cm³. Après refroidissement on ajoute 6 cm³ d'acide acétique cristallisable et l'on complète à 100 cm³. On filtre et sur le filtrat on fait

(1) *Journ. am. chim. Soc.*, t. 40, 1918, p. 693-704.

deux prélèvements de 25 cm³. A l'un on ajoute 10 cm³ d'une solution d'acétate d'uranyle et à l'autre 10 cm³ d'une solution de molybdate d'ammonium. On laisse reposer 3 heures à l'abri de la lumière et fait la lecture aux environs de 20°. On reporte les deux lectures sur des graphiques et les quantités d'acides sont lues sur les axes de coordonnées.

En 1923, Auerbach et Krüger (1) dans un très long mémoire indiquent leurs travaux sur le dosage polarimétrique des acides tartrique et malique. Le principe de leur méthode est le même que celui de la méthode de Willaman : combinaisons uraniques et molybdiques des acides tartrique et malique.

Les pouvoirs rotatoires obtenus sont :

— 700°	pour la combinaison	uranomalique,
+ 1044°	—	molybdotartrique,
+ 650°	—	uranotartrique,
+ 1020°	—	molybdomalique.

Ces pouvoirs rotatoires varient d'ailleurs suivant la concentration des acides et le procédé pour être repris doit être suivi rigoureusement dans tous ses détails.

(1) *Zeits. Unters. Nahr. Genuss.*, t. 46, 1923, p. 97-154.

CHAPITRE II

RESUME DES ESSAIS EFFECTUES EN VUE D'OBTENIR UNE EXALTATION PRATIQUEMENT UTILISABLE DU POUVOIR ROTATOIRE DE L'ACIDE TARTRIQUE AU MOYEN DE L'ACIDE ANTIMONIOCITRIQUE.

Le problème que nous nous étions proposé de résoudre se résumait donc à la fixation de l'antimoine sur la molécule de l'acide tartrique.

Dans ce but, l'action directe de l'acide tartrique sur l'oxyde d'antimoine précipité ne nous pouvait être d'aucune utilité. Blanchetière (1) au cours d'une étude sur la vitesse de cette réaction signale qu'au bout de 754 heures de contact entre acide tartrique et oxyde d'antimoine le rapport T/Sb qui d'après la théorie est $\frac{150}{120} = 1,25$

n'atteint que le chiffre 1,76. Il se produit en effet une réaction d'éthérification à marche très lente, due vraisemblablement à la grande condensation de $(Sb^{203})^n$.

Il nous fallait dès lors trouver un sel d'antimoine susceptible de céder tout ou partie de son antimoine à l'acide tartrique mis à son contact. M. Bougault nous a conseillé l'essai de l'acide antimoniocitrique. Ce corps fut préparé en 1895 par Henderson et Prentice (2). Ces auteurs ont d'abord préparé l'antimoniocitrate de potassium par action directe du citrate acide de potassium en solution aqueuse sur l'oxyde d'antimoine. L'antimoniocitrate de baryum est ensuite précipité par double dé-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 27, 1920, p. 477-490.

(2) *Journ. chem. Soc.*, t. 67, 1895, p. 1030-1040.

composition entre l'antimoniocitrate de potassium et le chlorure de baryum ; finalement l'acide antimonici- trique est libéré par addition d'acide sulfurique dilué à l'antimoniocitrate de baryum précédemment obtenu.

Nous n'avons pas suivi ce procédé de préparation qui nous a paru un peu long et nous avons préféré le suivant semblable à celui qu'utilisa M. Bougault (1) pour la pré- paration de l'anhydride tartroantimonieux. On prépare la solution suivante :

Acide citrique 220 g.
Eau 3000 cm³

On ajoute 28 g. d'oxyde d'antimoine précipité pur et l'on effectue la dissolution au B.M. en maintenant constant le volume du liquide. Un grand excès d'acide citrique est nécessaire pour obtenir une dissolution assez rapide. On filtre après dissolution et l'on évapore au B.M. jusqu'à l'obtention d'une pâte assez épaisse conte- nant l'acide antimonici- trique et un excès d'acide citri- que. Pour éliminer ce dernier on épuise cette pâte par plusieurs traitements à l'acétone :

1^{er} traitement 300 cm³ d'acétone
2^o traitement 200 cm³ —
3^e et 4^e traitements 100 cm³ —
avec 24 heures de contact à chaque traitement.

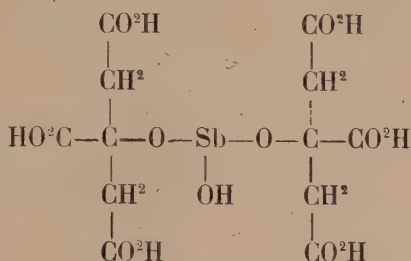
On dessèche dans le vide sulfurique pendant plusieurs jours. Le produit obtenu est une poudre blanche d'ap- parence cristalline, soluble dans l'eau, insoluble dans l'acétone et donnant toutes les réactions analytiques des sels d'antimoine.

Nous avons dosé par iodométrie en milieu alcalin la proportion d'antimoine contenue dans cet acide.

	Acide antimonici- citrique	Antimoine trouvé	Propor- tion %
1 ^{er} essai	0,146	0,0438	25,06
2 ^e essai	0,14175	0,043	25,38

(1) Journ. Pharm. Ch., 6^e série, t. 23, 1906, p. 321-326.

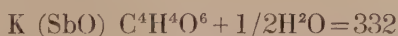
La théorie ne donne qu'une proportion de 23,12 0/0 si l'on admet la formule proposée par Henderson et Prentice (1).



Nous n'avons pas cherché les causes de cette différence puisque le but que nous nous proposons était de contrôler si ce composé en solution céderait son antimoine à l'acide tartrique.

Avant de passer à l'exposé sommaire de nos premiers essais, nous indiquerons quels résultats pouvait nous faire escompter la théorie.

L'émétique, composé que nous espérions obtenir par action de l'acide antimonicitrique sur l'acide tartrique, a comme formule brute :



Son pouvoir rotatoire indiqué par Baudran (2) est 136°,70, lequel, compté pour l'acide tartrique contenu

dans sa molécule, donne : $\frac{136^{\circ},70 \times 332}{150} = 302^{\circ},56$.

Tel est le pouvoir rotatoire que nous pouvions obtenir pour l'acide tartrique si nous réussissions à le transformer intégralement en émétique.

Nos premiers essais ont été faits en mettant directement en solution une quantité connue d'acide tartrique avec une quantité d'acide antimonicitrique supérieure

(1) *Journ. chem. Soc.*, t. 67, 1895, p. 1039.

(2) *Ann. Ch. Phys.*, 7^e série, t. 19, 1900, p. 545.

à celle qui était nécessaire pour apporter tout l'antimoine utile à la réaction envisagée.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons réuni quelques exemples des nombreux essais que nous avons tentés pour nous rendre compte de la marche de cette réaction.

Essai n°	Solution examinée	Dévi- ation polarimé- trique (tube 2 dm)	Pouvoir rotatoire
I	Acide tartrique 0 gr. 094 Acide antimonioditrique 0 gr. 30 Eau Q. S. pour..... 50 cm³	+ 28'	+122°,34
II	Acide tartrique..... 0 gr. 25 Acide antimonioditrique 1 gr. Eau Q. S. pour..... 50 cm³	+ 1° 4'	+106°,66
III	Acide tartrique..... 1 gr. Acide antimonioditrique 4 gr. Eau Q. S. pour..... 100 cm³	+ 1° 46'	+ 83°,33
IV	Acide tartrique..... 1 gr. Acide antimonioditrique 4 gr. Eau Q. S. pour..... 100 cm³	+ 1° 52'	+ 93°,33
V	Acide tartrique..... 1 gr. Acide antimonioditrique 4 gr. Eau Q. S. pour..... 100 cm³	+ 2° 16'	+113°,33
VI	Acide tartrique..... 1 gr. Acide antimonioditrique 4 gr. Eau Q. S. pour..... 100 cm³	+ 2° 24'	+120°
VII	Acide tartrique..... 1 gr. Acide antimonioditrique 4 gr. Eau Q. S. pour..... 100 cm³	+ 1° 58'	+ 98°,33

De tous ces essais ressort la conclusion suivante :

Le pouvoir rotatoire obtenu n'atteint jamais la moitié de celui prévu par la théorie.

Les essais III, IV, V, VI, VII, ont été faits dans des

conditions expérimentales rigoureusement semblables, mais l'acide antimonioctrique provenait de préparations différentes ou avait subi des modes de purification ou de dessiccation non identiques.

Il était donc évident que de tels résultats ne pouvaient être utiles pour servir de base à une méthode de dosage.

Nous avons essayé de stabiliser ce pouvoir rotatoire par addition d'acide acétique et d'acétate de sodium, sans obtenir des résultats plus favorables, les pouvoirs rotatoires différant toujours suivant l'origine de l'acide antimonioctrique utilisé.

Pour un même acide antimonioctrique en opérant rigoureusement dans les mêmes conditions (acéto-acétique) le pouvoir rotatoire est fonction de la concentration de la solution en acide tartrique, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant dont les essais ont été faits avec :

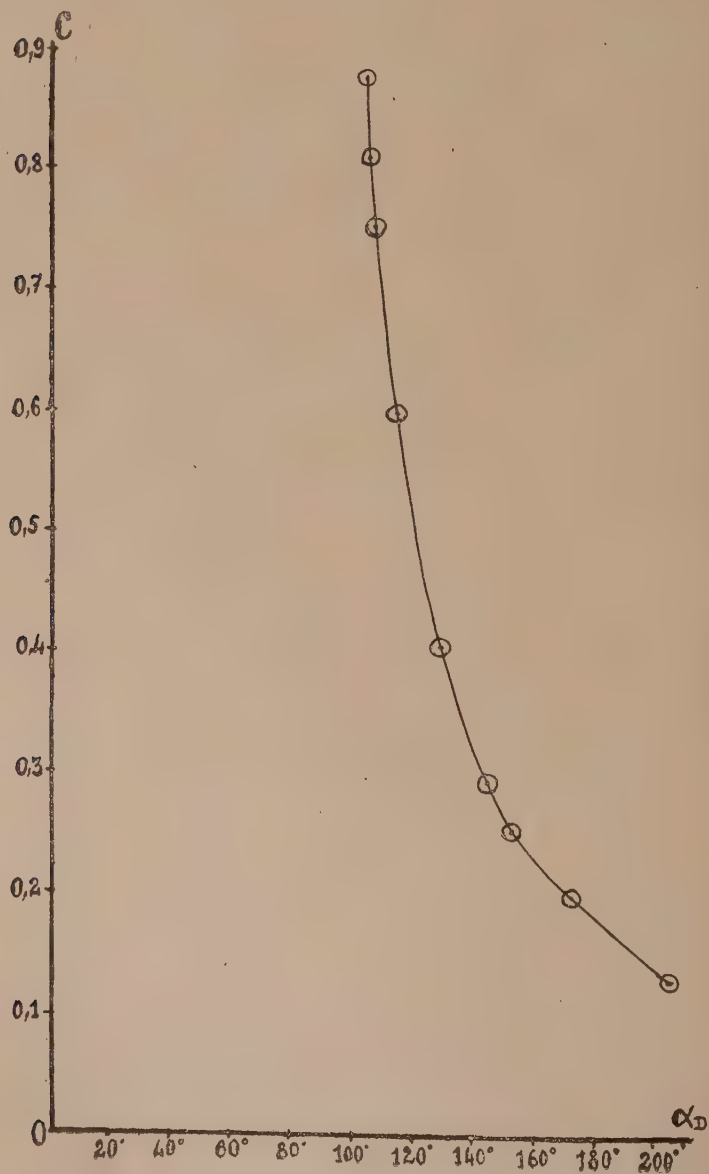
a) 5 fois autant d'acide antimonioctrique que d'acide tartrique ;

b) 8 fois autant d'acétate de sodium que d'acide tartrique et 5 0/0 d'acide acétique.

Concentration (Poids d'acide tartrique dans 100 cm ³ de solution)	Pouvoir rotatoire obtenu
0,131	202°,7
0,204	171°,4
0,263	151°,7
0,296	145°,2
0,408	130°,6
0,590	114°,2
0,750	104°,4
0,816	104°,1
0,882	103°,8

Toutes ces données déterminent la courbe suivante d'allure régulière si nous portons la concentration en ordonnées et le pouvoir rotatoire en abscisses,

Le Pouvoir rotatoire augmente quand la concentration diminue.



Cette courbe est particulière à une série d'expériences faites avec un acide antimonioctrique provenant d'une préparation déterminée. D'autres donneront une courbe voisine, mais ne coïncidant pas avec celle-ci.

Après avoir constaté l'influence de l'origine de l'acide antimonioctrique et de la concentration sur le pouvoir rotatoire nous avons cherché à voir l'influence de l'acétate de sodium et de l'acide acétique.

Dans ce but, nous avons préparé une solution avec de l'acide citrique, du trichlorure d'antimoine et de l'acétate de sodium de façon à connaître son acidité :

- { Solution citrique à 28 g. 17 0/0 : 100 cm³.
- { Trichlorure d'antimoine concret « Poulenc » : 17 g. 50.

Cette solution a été filtrée, additionnée de 80 g. d'acétate de sodium cristallisé puis neutralisée avec 30 g. environ de carbonate de sodium.

20 cm³ de cette solution renfermaient 0 g. 54 d'antimoine.

En utilisant pour chaque essai :

- { Acide tartrique : 0 g. 50
- { Acétate de sodium : de 0 à 20 g. suivant l'essai
- { Solution antimonieuse : 20 cm³
- { Eau Q.S pour : 50 cm³.

nous avons obtenu les résultats suivants :

Essai n°	Acétate de sodium	Pouvoir rotatoire obtenu
1	0g,00	61°,66
2	5g,00	70°,00
3	10g,00	76°,66
4	15g,00	81°,66
5	20g,00	91°,66

L'acétate de sodium augmente donc régulièrement le pouvoir rotatoire.

Dans une autre série d'essais nous avons cherché à dé-

terminer l'action de l'acétate de sodium sur les solutions acidifiées par l'acide acétique.

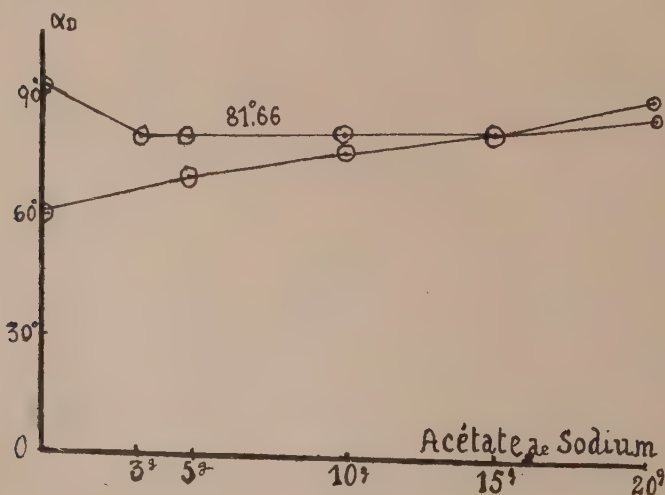
Nous avons utilisé pour chaque essai :

- { Acide tartrique : 0 g. 50
- { Acétate de sodium : de 0 à 20 g. suivant l'essai.
- { Solution antimonieuse : 20 cm³
- { Acide acétique cristallisable : 2 cm³ 5
- { Eau Q.S pour : 50 cm³

Nous avons obtenu les résultats qui suivent :

Essai n°	Acétate de sodium	Pouvoir rotatoire obtenu
1	0 ^g ,00	+ 91°,66
2	3 ^g ,00	+ 81°,66
3	5 ^g ,00	+ 81°,66
4	10 ^g ,00	+ 81°,66
5	15 ^g ,00	+ 81°,66
6	20 ^g ,00	+ 88°,33

Ces résultats nous permettent de construire le graphique suivant :



L'influence très nette de l'acidité sur le pouvoir rotatoire obtenu se manifeste par la stabilisation de celui-ci, sous l'influence du mélange tampon (acétate de sodium + acide acétique).

Il est bien évident qu'une solution antimonieuse préparée dans des conditions en apparence semblables à celles indiquées plus haut, mais dont l'état final ne sera nécessairement pas rigoureusement semblable à celui de la solution avec laquelle nous avons fait nos expériences, donnera des résultats analogues quant à l'allure des graphiques, mais différents quant à la valeur des chiffres trouvés.

La brève énumération de tous ces résultats montre l'instabilité de l'exaltation rotatoire de l'acide tartrique dans le système en équilibre :

Ac. tartrique + ac. antimoniocitrique $\rightleftharpoons$ émétique + ac. citrique.

Suivant la composition du milieu, les conditions de l'équilibre sont changées et la proportion d'acide tartrique transformé en émétique est variable.

Darmois (1) rappelant les travaux de Biot sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dans le milieu (Acide tartrique + acide borique + eau) signale toutes les difficultés qui se présentent dans l'étude de ces équilibres très instables : « Ces phénomènes apparaissent comme très compliqués. Il n'est pas douteux que l'acide tartrique se combine en solution à l'acide borique pour donner un ou plusieurs composés plus actifs et qui possèdent comme Biot l'a indiqué à plusieurs reprises une loi de dispersion rotatoire différente de celle de l'acide tartrique. Les idées actuelles sur l'équilibre en milieu homogène n'étaient pas familières à celle époque. Biot a cependant reconnu que les combinaisons devaient se faire suivant des proportions variables (Influences des masses et hydrolyses) ».

(1) Journ. Chim. phys., t. 23, 1926, p. 130.

L'étude plus complète de l'équilibre :

Ac. tartrique + ac. antimonicitrique $\rightleftharpoons$ émétique + ac. citrique.

nous aurait peut être fourni des résultats intéressants, mais comme elle sortait complètement du cadre de notre travail, nous avons préféré chercher à réaliser complètement la transformation de l'acide tartrique en émétique par un autre procédé.

CHAPITRE III

MISE AU POINT DU PROCÉDE PERMETTANT DE TRANSFORMER INTEGRALEMENT LES ACIDES TARTRIQUE ET MALIQUE EN EMETIQUES

PREMIERE PARTIE

Mise au point avec l'acide tartrique dextrogyre

Si les résultats du chapitre précédent ne nous ont pas conduit au but proposé, ils eurent du moins l'avantage de nous faire saisir le mécanisme des réactions que nous mettions en œuvre.

Le système :

Ac. tartrique + ac. antimoniotritique $\rightleftharpoons$ émétique + ac. citrique.
atteint rapidement un état d'équilibre que nous n'avons pu rompre en faveur de la formation de l'émétique. Quel que soit le réactif utilisé à cet effet, nous aurions obtenu le même résultat avec l'acide tartrique et l'acide citrique puisque tous les deux fixent l'antimoine par leurs fonctions alcools.

Abandonnant définitivement l'acide antimoniotritique, nous avons cherché à utiliser un sel d'antimoine réunissant les propriétés suivantes :

- 1) sans action propre sur la lumière polarisée,
- 2) non dissociable par l'eau,
- 3) ne fixant pas l'antimoine par une fonction alcool,
- 4) suffisamment soluble dans l'eau.

De telles conditions nous permettaient d'espérer avoir dans la solution de ce sel une réserve d'antimoine faci-

lement détachable au profit de l'acide tartrique mis à son contact. L'oxalate de sodium et d'antimoine réunissant ces conditions nous avons essayé son emploi et avons réussi à obtenir pour l'acide tartrique le pouvoir rotatoire de $+302^{\circ},56$ prévu par la théorie. Les résultats de nos premiers essais ont fait l'objet d'une note parue au *Journal de Pharmacie et de Chimie* (1).

Dans cette note, nous indiquions le mode opératoire suivant pour préparer la solution d'oxalate de sodium et d'antimoine : faire dissoudre 100 gr. de bioxalate de sodium dans 2 litres d'eau, porter à l'ébullition pendant une 1/2 heure après addition de 25 g. d'oxyde d'antimoine précipité pur. Après filtration, on obtient une solution limpide, laissant par la suite déposer un peu du sel de sodium et d'antimoine.

Cette solution n'est pas dissociée par l'eau distillée. Elle précipite par l'acétate de sodium, mais une addition d'acide acétique fait redissoudre le précipité (Réaction réversible).

Nous avons d'abord songé à utiliser le mode opératoire suivant pour former l'émétique dans une solution d'acide tartrique ou d'un tartrate. A cette solution additionnée d'acétate de sodium, nous ajoutons la solution d'oxalate de sodium et d'antimoine jusqu'à formation d'un précipité persistant. $Sb(OH)^3$ qui se formait d'abord était retenu sous forme d'émétique, l'addition d'oxalate de sodium et d'antimoine ne produisant un précipité persistant qu'après complète réaction. Il suffisait de compléter à volume connu et de filtrer pour examiner la déviation.

Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en utilisant ce mode opératoire, mais la quantité d'acétate de sodium à ajouter croissait d'une façon exagérée avec la concentration en acide tartrique (Réaction réversible).

(1) *Journ. Pharm. Ch.*, 8^e série, t. 5, 1927, p. 539-544.

Nous donnions ensuite un mode opératoire que par la suite nous avons modifié en remplaçant l'oxalate de sodium et d'antimoine par l'oxalate de potassium et d'antimoine, plus soluble et partant plus avantageux pour la concentration en antimoine. La solution est préparée comme celle d'oxalate de sodium et d'antimoine (1).

MODE OPÉRATOIRE

A une quantité connue d'acide tartrique en solution ajouter une goutte de solution de phénolphthaléine, quelques gouttes d'acide acétique, un volume de solution antimonieuse supérieur à celui nécessaire à la transformation intégrale de tout l'acide tartrique en émétique et de la lessive de soude goutte à goutte jusqu'à ce que le précipité d'abord formé ne se redissolve plus. On doit obtenir la formation de ce précipité stable sans coloration de la phénolphthaléine ; sinon, la quantité de solution antimonieuse ajoutée ayant été insuffisante, on atteint l'alcalinité du milieu sans que la transformation de l'acide tartrique en émétique soit quantitative. Compléter à un volume connu et filtrer sur filtre sec (2) dans le tube polarimétrique.

Au *Journal de Pharmacie et de Chimie* (3) nous indiquions de redissoudre exactement le précipité stable final par addition progressive d'acide acétique (inversion de la réaction) en raison de la difficulté d'obtenir une solution limpide par filtration. L'emploi de filtres à mailles serrées que nous venons de mentionner remédie à cette difficulté.

(1) Nous avons observé au cours de sa préparation des phénomènes de dissociation non constants. Nous avons pu remédier à ces inconvénients par addition à chaud aux quantités données de 40 cc. d'acide acétique cristallisable et d'une quantité suffisante de bicarbonate de potassium ajouté peu à peu pour obtenir une solution limpide.

(2) Choisir un filtre à mailles serrées (Durieux étiquette verte).

(3) *Journ. Pharm. Ch.*, 8^e série, t. 5, 1927, p. 543.

Voici les résultats obtenus en redissolvant le précipité final par addition d'acide acétique :

Substances	Poids	Poids calculé en acide tartrique	Volume final de la solution	Déviatiou polarimétrique avec tube de 2 dm.	Pouvoir rotatoire
Acide tartrique.	0g,42875	0g,42875	100 cm ³	+ 2°36'	+ 303°,20
Acide tartrique.	0g,41975	0g,41975	100 cm ³	+ 2°33'	+ 303°,74
Acide tartrique.	0g,259	0g,259	100 cm ³	+ 1°34'	+ 302°,44
Sel de Seignette.	0g,85925	0g,457	100 cm ³	+ 2°46'	+ 302°,69
Tartrate neutre d'ammonium.	0g,3985	0g,324	100 cm ³	+ 1°58'	+ 303°,49
Tartrate acide d'ammonium	0g,42325	0g,380	100 cm ³	+ 2°18'	+ 302°,55

Résultats obtenus par filtration du précipité final :

Substances	Poids	Poids calculé en acide tartrique	Volume final de la solution	Déviatiou polarimétrique avec tube de 2 dm	Pouvoir rotatoire
Acide tartrique.	0g,50	0g,50	100 cm ³	+ 3°2'	+ 313°,33
Acide tartrique.	0g,4035	0g,4035	100 cm ³	+ 2°26'	+ 301°,52
Acide tartrique.	0g,394	0g,394	50 cm ³	+ 4°46'	+ 302°,44
Tartrate neutre de potassium.	0g,53025	0g,338	50 cm ³	+ 4°5'	+ 312°,02
Tartrate neutre d'ammonium.	0g,36475	0g,297	50 cm ³	+ 3°35'	+ 301°,29

Tous ces essais ont été faits avec des produits « *Pur Poulenc* » pulvérisés et desséchés au moins 48 heures dans le vide sulfurique.

DEUXIEME PARTIE.

Application du procédé à l'acide tartrique lévogyre

Après avoir fait nos essais sur l'acide tartrique dextrogyre nous avons contrôlé si nous obtenions la même exaltation avec l'acide lévogyre.

Nous nous sommes servis pour ces expériences de tartrate gauche d'ammonium « Poulenc ».

Voici les résultats obtenus :

Poids de tartrate gauche d'ammonium	Poids d'acide tartrique correspondant	Volume final de la solution	Déviatiou observée tube 2 dcm	Pouvoir rotatoire
0g,37525	0g,305	50 cm ³	— 3° 40'	— 300°,54
0g,87375	0g,712	100 cm ³	— 4° 18'	— 301°,88
0g,823	0g,670	100 cm ³	— 4° 2'	— 301°,00
0g,776	0g,632	100 cm ³	— 3° 49'	— 301°,66

Le pouvoir rotatoire obtenu est très légèrement plus faible que pour la forme droite. Le chiffre moyen est en effet +301°,27. La différence ne dépasse pas les limites d'erreur généralement admises comme relevant de l'expérimentation.

TROISIEME PARTIE

Application du procédé à l'acide malique

A la suite de ces expériences il était logique de chercher à appliquer le procédé précédemment décrit au dosage de l'acide malique. Cet acide, en effet, très voisin comme constitution chimique de l'acide tartrique pouvait donner des résultats comparables.

Pour nos essais, nous nous sommes servis d'acide malique provenant de la Maison Merck, de Darmstadt. Nous avons desséché cet acide pendant 15 jours dans le vide sulfurique et en avons déterminé le poids moléculaire qui a été trouvé exact aux erreurs d'expérience près.

Les tableau suivant indique les résultats obtenus avec cet acide en appliquant le procédé d'exaltation rotatoire utilisé pour l'acide tartrique.

Poids d'acide malique	Volume final de la solution	Déviatiou polarimétrique tube 2 dem	Pouvoir rotatoire
0g,4205	50 cm ³	+ 3° 18'	+ 196°,19
0g,43	50 cm ³	+ 3° 21'	+ 194°,76
0g,39675	50 cm ³	+ 3° 5'	+ 194°,28
0g,30	50 cm ³	+ 2° 20'	+ 194°,44
0g,225	50 cm ³	+ 1° 45'	+ 194°,44
0g,30	55 cm ³	+ 2° 8'	+ 195°,55
0g,60	100 cm ³	+ 2° 20'	+ 194°,44
0g,525	100 cm ³	+ 2° 2'	+ 193°,63
0g,525	100 cm ³	+ 2° 3'	+ 195°,25
0g,48125	100 cm ³	+ 1° 52'	+ 193°,93
0g,30	50 cm ³	+ 2° 19'	+ 193°,05

Le chiffre moyen de tous ces résultats est + 194°,54.

Le pouvoir rotatoire obtenu pour l'acide malique est donc très élevé et nous a permis d'en essayer l'application pratique.

QUATRIÈME PARTIE

Etude des conditions d'application pratique du procédé pour l'acide tartrique

Avant de songer à l'application de notre procédé au dosage de l'acide tartrique dans des mélanges complexes nous avons cherché à voir quelle pouvait être l'influence des substances étrangères susceptibles de se rencontrer avec cet acide dans les différents cas envisagés.

A. — INFLUENCE DU SACCHAROSE

Nous avons préparé une solution de saccharose à environ 7 0/0 et nous servant de cette solution nous avons fait les essais suivants :

α	Solution de saccharose	25 cm ³
	Eau Q.S. pour	100 cm ³

Déviatiou polarimétrique observée : +2° 15'.

β	Solution de saccharose	25 cm ³
	Sel de Seignette 0 g.53125 = acide tartrique	0 g.2825
	Solution antimonieuse, réactifs, eau Q.S. pour	100 cm ³

Déviatiou polarimétrique observée : +3° 57'.

Théorie pour l'essai β :		
déviatiou de l'essai α		+2° 15'
déviatiou de l'acide tartrique transformé en émétique		+1° 42'
Soit		+3° 57'

Le saccharose n'influence pas la déviatiou polarimétrique due à l'exaltatiou rotatoire de l'acide tartrique.

B. — INFLUENCE DU GLUCOSE

Nous nous sommes servi d'une solution de glucose stabilisée par repos de plusieurs jours afin d'éviter les inconvénients de la multirotation.

α	{ Solution de glucose	20 cm ³
	{ Eau Q.S. pour	100 cm ³

Déviatiou polarimétrique observée : +2° 6'.

β	{ Solution de glucose	20 cm ³
	{ Sel de Seignette 0 g.628=acide tartrique.	0 g.334
	{ Solution antimonieuse, réactifs, eau Q.S. pour	100 cm ³

Déviatiou polarimétrique observée : +4° 6'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiou de l'essai α	+2° 6'
déviatiou de l'acide tartrique transformé en émétique	+2° 1'
Soit	+4° 7'

Le glucose n'influence pas non plus l'exaltation rotatoire de l'acide tartrique.

C. — INFLUENCE DU LACTOSE

Nous avons préparé une solution de lactose à 10 0/0 environ et avons fait les essais suivants :

α	{ Solution de lactose	25 cm ³
	{ Eau Q.S.	100 cm ³

Déviatiou observée : +2° 36'.

β	{ Solution de lactose	25 cm ³
	{ Sel de Seignette 0 g.636=acide tartrique.	0 g.338
	{ Solution antimonieuse, réactifs, eau Q.S. pour	100 cm ³

Déviatiou polarimétrique observée : +4° 38'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiou de l'essai α	+2° 36'
déviatiou de l'acide tartrique transformé en émétique	+2° 2'
Soit	+4° 38'

Le lactose n'a aucune influence sur l'exaltation rotatoire de l'acide tartrique.

D. — INFLUENCE DE LA MANNITE

En présence de mannite le dosage est impossible.

En effet lorsqu'avec l'acide tartrique il y a présence d'une faible quantité de mannite la déviation rotatoire est très notablement abaissée. Si par contre la proportion de mannite est plus forte la déviation est notablement augmentée.

1^{er} Essai : faible proportion de mannite

Nous avons préparé une solution de mannite à 2 0/0 et avons fait les expériences suivantes :

α	Solution de mannite	25 cm ³
	Eau Q. S. pour	200 cm ³
Déviation observée : —1'		
β	Solution de mannite	25 cm ³
	Acide tartrique	0 g. 50
	Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	200 cm ³

Déviation observée : +1°12'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiou de l'essai α	—1'
déviatiou de l'acide tartrique transformé en émétique	+1°30'
Soit	+ 1°29'
Erreur.	— 17'

2^e Essai : proportion de mannite plus élevée

α	{ Solution de mannite 10 0/0	20 cm ³
	{ Eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviatiun observée : —2'.

β	{ Solution de mannite 10 0/0	20 cm ³
	{ Sel de Seignette	0 g.435
	{ Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviatiun observée : +1°32'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiun de l'essai α —2'

déviatiun de l'acide tartrique transformé
en émétique +1°24'

Soit + 1°22'

Erreur + 10'

Dans d'autres essais nous avons mis en présence de l'acide tartrique une plus forte proportion de mannite ; dans ces conditions on atteint l'alcalinité du milieu sans observer la formation du précipité persistant indiquant le terme de la réaction.

E. — INFLUENCE DU SULFATE DE POTASSIUM

Nous avons fait l'essai suivant :

Acide tartrique	0 g. 50
Sulfate de potassium	5 g.
Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviatiun théorique : +3°1'.

Trouvé : +3°2'.

Le sulfate de potassium n'influence pas la déviatiun.

F. — INFLUENCE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Acide tartrique	0 g. 50
Acide succinique	2 g. 00
Solution antimonieuse, réactifs, eau Q.S. pour	100 cm ³

Déviation théorique : +3° 1'.

Trouvé : +3° 2'.

L'acide succinique ne fausse pas non plus le résultat du dosage.

G. — INFLUENCE DE LA GLYCÉRINE

Acide tartrique	0 g. 50
Glycérine	2 cm ³
Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviation théorique : +3° 1'.

Trouvé : +3° 2'.

La glycérine n'a aucune influence sur le résultat du dosage.

H. — INFLUENCE DE L'ACIDE CITRIQUE

Nous pouvions supposer qu'avec le mode opératoire indiqué au début de ce chapitre l'acide citrique ne changerait pas les résultats du dosage. Nous pouvions prévoir en effet qu'à la fois l'acide tartrique et l'acide citrique fixeraient la quantité maximum d'antimoine nécessaire à la formation d'émétique et d'acide antimonio-citrique, et que finalement les déviations observées seraient celles prévues par la théorie.

Les essais indiqués dans les tableaux suivants montrent qu'il en est ainsi tant qu'acide tartrique et acide citrique sont en quantités égales et même lorsqu'il y a un peu plus d'acide citrique que d'acide tartrique. Lorsque l'a-

cide citrique se trouve en proportions plus élevées le pouvoir rotatoire spécifique obtenu pour l'acide tartrique est notablement abaissé.

Acide tartrique	Acide citrique	Volume final	Déviation polarimétrique tube 2 dm	Pouvoir rotatoire
0g.26974	0g.00	100 cm ³	+ 1°38'	+ 302°,75
0g.26974	0g.10	100 cm ³	+ 1°38'	+ 302°,75
0g.26974	0g.25	100 cm ³	+ 1°38'	+ 302°,75
0g.26974	0g.75	100 cm ³	+ 1°40'	+ 216°,44

En faisant varier plus lentement la proportion d'acide citrique nous avons obtenu les résultats suivants :

Acide tartrique	Acide citrique	Volume final	Déviation polarimétrique tube 2 dm	Pouvoir rotatoire
0g.26	0g.25	50 cm ³	+ 3°9'	+ 302°,88
0g.26	0g.30	50 cm ³	+ 3°9'	+ 302°,88
0g.26	0g.35	50 cm ³	+ 3°2'	+ 291°,66

Nous relierons de ces essais le fait que « lorsqu'une certaine quantité d'acide tartrique se trouve dans un mélange en présence d'une quantité égale d'acide citrique nous pouvons par notre procédé lui donner le pouvoir rotatoire théorique de l'émétique ».

Nous verrons au chapitre suivant comment, en utilisant la méthode analytique dite « différentielle » nous pouvons appliquer notre procédé au dosage de l'acide tartrique en présence d'acide citrique.

I. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Dans tous nos essais nous avons noté la température au moment de l'expérience et nous avons pu remarquer

qu'entre 16° et 20° nos résultats se rapprochaient de la théorie aux erreurs expérimentales près.

Un abaissement de température, au-dessous de 16°, augmente le pouvoir rotatoire tandis qu'une élévation de température, au-dessus de 20°, abaisse la rotation spécifique.

Cette zone de température de 16 à 20° coïncidant avec la zone dans laquelle varie généralement la température des laboratoires, nous n'avons pas cru devoir faire une étude plus approfondie de cette action sur les rotations spécifiques observées. Il est en effet facile de se placer dans des conditions telles qu'on puisse opérer entre 16 et 20°.

5° PARTIE

Etude des conditions d'application pratique du procédé pour l'acide malique

A. — INFLUENCE DU SACCHAROSE

Nous avons utilisé une dilution, au 1/4 environ, de sirop simple préparé à froid.

α	Solution de saccharose	20 cm ³
	Eau Q. S. pour	200 cm ³

Déviatiou observée : +2°37'.

β	Solution de saccharose	20 cm ³
	Acide malique	0 g. 50
	Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviatiou polarimétrique observée : +3°36'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiou polarimétrique de l'essai α +2°37'

déviatiôn de l'acide malique transformé	
en émétique	+ 58'
Soit	+ 3°35'

Le saccharose n'influence pas la déviation polarimétrique due à l'exaltation rotatoire de l'acide malique.

B. — INFLUENCE DU GLUCOSE

Nous avons utilisé une solution de glucose stabilisée par repos de plusieurs jours afin d'éviter les inconvénients de la multirotation.

α	{ Solution de glucose	20 cm ³
	{ Eau Q. S. pour	200 cm ³
	Déviation polarimétrique observée : +28'.	
β	{ Solution de glucose.	20 cm ³
	{ Acide malique	0 g. 50
	{ Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviation polarimétrique observée : +1°26'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiôn de l'essai α	+28'
déviatiôn de l'acide malique transformé	
en émétique	+58'
Soit	+ 1°26'

Le glucose n'a aucune influence sur l'exaltation rotatoire de l'acide malique.

C. — INFLUENCE DU LACTOSE

α	{ Solution de lactose	25 cm ³
	{ Eau Q. S. pour	200 cm ³
	Déviation polarimétrique observée : +1°30'.	
β	{ Solution de lactose	25 cm ³
	{ Acide malique	0 g. 50
	{ Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	200 cm ³
	Déviation polarimétrique observée : +2°27'.	

Théorie pour l'essai β :

déviatiou de l'essai α	+ 1°30'
déviatiou de l'acide malique transformé en émétique	+ 58'
Soit	+ 2°28'

Le lactose n'a aucune influence sur l'exaltation rotatoire de l'acide malique.

D. — INFLUENCE DE LA MANNITE

De même que pour l'acide tartrique cette étude nous a montré que le dosage de l'acide malique en présence de mannite était impossible.

C'est ainsi qu'avec une faible proportion de mannite en présence d'acide malique nous avons obtenu les résultats suivants :

α {	Solution de mannite à 2 0/0	25 cm ³
	Eau Q. S. pour	100 cm ³
Déviation polarimétrique observée : —1'.		

β {	Solution de mannite à 2 0/0	25 cm ³
	Acide malique	0 g. 50
	Solution antimonieuse, réactifs, eau Q. S. pour	100 cm ³

Déviation polarimétrique observée : +1°30'.

Théorie pour l'essai β :

déviatiou de l'essai α	— 1
déviatiou de l'acide malique transformé en émétique	+ 1°56'
Soit	+ 1°55'
Erreur	—25'

E. — INFLUENCE DU SULFATE DE POTASSIUM

Nous avons fait l'essai suivant :

Acide malique	0 g. 50
Sulfate de potassium	5 g.
Solution antimonieuse, réactifs, eau	
Q. S. pour	100 cm ³
Déviatiou théorique :	+1°56'.
Trouvé :	+1°57'.

Le sulfate de potassium n'influence pas la déviation.

F. — INFLUENCE DE L'ACIDE SUCCINIQUE

Acide malique	0 g. 50
Acide succinique	1 g. 50
Solution antimonieuse, réactifs, eau	
Q. S. pour	100 cm ³
Déviatiou théorique :	+1°56'.
Trouvé :	+1°57'.

L'acide succinique ne change pas non plus le résultat du dosage.

G. — INFLUENCE DE LA GLYCÉRINE

Acide malique	0 g. 50
Glycérine	4 cm ³
Solution antimonieuse, réactifs, eau Q.S.	
pour	100 cm ³
Déviatiou théorique :	+1° 56'.
Trouvé :	+1° 57'.

La glycérine n'a aucune influence sur les résultats du dosage.

H. — INFLUENCE DE L'ACIDE CITRIQUE

Les résultats obtenus dans cette recherche sont en tous points comparables à ceux qu'a donnés l'acide tartrique.

Acide malique	Acide citrique	Vo'lume final	Déviatiou polarimétrique tube 2 dcm	Pouvoir rotatoire
0g,50	0g,25	200 cm ³	+ 58'	+ 193°,33
0g,50	0g,50	200 cm ³	+ 58'	+ 193°,33
0g,50	0g,75	200 cm ³	+ 52'	+ 173°,32
0g,285	0g,00	150 cm ³	+ 44'	+ 192°,97
0g,285	0g,30	150 cm ³	+ 44'	+ 192°,97
0g,285	0g,75	150 cm ³	+ 36'	+ 157°,89

La présence de l'acide citrique n'est gênante dans le dosage que lorsque sa proportion est supérieure à celle de l'acide malique.

I. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

De même que pour l'acide tartrique : entre 16 et 20° les résultats du dosage se rapprochent sensiblement de la théorie.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

Au chapitre précédent nous avons fait la mise au point pratique du procédé nous permettant la transformation intégrale de l'acide tartrique et de l'acide malique en émétiques. Dans ce chapitre nous avons résumé les principales applications pratiques de ce procédé.

1^{re} PARTIE

A. — Dosage de l'acide tartrique dans les solutions tartriques et les tartrates alcalins

Il est bien évident que si l'on avait à doser l'acide tartrique dans une solution contenant cet acide libre, il serait plus simple d'en faire la détermination par acidimétrie.

Mais si cet acide se trouve combiné à un métal alcalin cette détermination devient impossible.

Dans ce cas, nous proposons le mode opératoire suivant :

Faire une prise d'essai contenant 0 g. 15 à 0 g. 60 d'acide tartrique ; l'introduire dans un flacon jaugé de 100 cm³ en utilisant la solution d'oxalate de potassium et d'antimoine de façon à obtenir un volume de 85 cm³ environ et agiter jusqu'à dissolution complète.

Ajouter quelques gouttes d'acide acétique, une goutte de solution alcoolique de phtaléine du phénol, puis de la lessive de soude goutte à goutte, en agitant, jusqu'à formation d'un précipité persistant.

Le fait d'obtenir une coloration de la phénolphthaléine avant l'obtention de ce précipité indiquerait l'insuffisance de la quantité de solution antimonieuse et il serait nécessaire de recommencer l'opération avec une prise d'essai moindre.

Compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée. Filtrer sur filtre sec à mailles serrées (1) en ayant soin de rejeter les premiers centimètres cubes qui présentent toujours une légère opalescence ; recueillir ensuite dans un tube polarimétrique de 2 dcm. Observer la déviation polarimétrique en lumière monochromatique du sodium.

Pendant toute la durée du dosage la température doit être comprise entre 16 et 20°.

Le poids p d'acide tartrique contenu dans la prise d'essai est donné par la formule classique.

$$p = \frac{A \cdot V}{\alpha_d \cdot l} = \frac{100 A}{605,12} = \frac{A}{6,0512}$$

A étant la déviation observée en degrés et centièmes de degré. Nous donnons dans le tableau suivant les résultats obtenus en considérant comme dosages les déterminations du chapitre précédent.

Substances	Acide tartrique	Trouvé	Erreur %
Acide tartrique.....	0 g,4035	0 g,4021	0,34
Acide tartrique.....	0 g,394	0 g,3938	0,05
Acide tartrique.....	0 g,50	0 g,501	0,20
Tartrate neutre.....			
de potassium : 0 g,4035....	0 g,338	0 g,3375	0,20
Tartrate neutre.....			
d'ammonium : 0 g,36475....	0 g,297	0 g,295	0,56

Le mode opératoire que nous venons d'indiquer s'applique sans modification aux sels effervescents dit « li-

(1) Filtres Durieux, étiquette verte.

thinés » renfermant de l'acide tartrique et du bicarbonate de sodium avec ou sans sel de lithium.

Il s'applique de même à l'« *effervescent tartarated soda powder* » de la pharmacopée anglaise (1).

Nous avons fait avec toutes les précautions utiles le mélange :

Sel de Seignette 7 g. 50

Bicarbonate de sodium 2 g. 50

Avec une prise d'essai de 0 g. 99425 et après toutes les opérations de la technique ci-dessus effectuées nous avons obtenu une déviation polarimétrique de $+2^{\circ}23'$.

La quantité d'acide tartrique exprimée en sel de Seignette a donc été trouvée égale à 7 g. 449, soit une erreur de 0,68 0/0.

Si l'on avait à doser l'acide tartrique dans un tartrate lévogyre le procédé et la formule du calcul resteraient les mêmes.

Si nous considérons comme dosages les déterminations du chapitre précédent, nous obtenons les résultats suivants :

Tartrate gauche d'ammonium	Acide tartrique correspondant	trouvé	erreur %
0g,37525	0g,305	0g,3029	0,70
0g,87375	0g,712	0g,7105	0,20
0g,823	0g,670	0g,666	0,59
0g,776	0g,632	0g,6307	0,22

B. — Dosage de l'acide malique dans les solutions maliques et les malates alcalins

Le mode opératoire reste le même que celui que nous avons indiqué en A pour le dosage de l'acide tartrique.

(1) The British Pharmacopœia, 1914, p. 321.

La composition de ce sel effervescent est la suivante :

Paquet n° 1 :	{	Sel de Seignette	7 g. 50
		Bicarbonate de sodium	2 g. 50
Paquet n° 2 :		Acide tartrique	2 g. 50

Calculer la quantité d'acide malique contenue dans la prise d'essai au moyen de la formule

$$p = \frac{A}{3,8908}$$

Les déterminations du chapitre précédent considérées comme dosages donnent :

Acide malique	trouvé.	erreur %
0 ^g ,60	0 ^g ,599	0,16
0 ^g ,525	0 ^g ,522	0,60
0 ^g ,525	0 ^g ,5268	0,34
0 ^g ,48425	0 ^g ,4797	0,30

2^e PARTIE

Dosage de l'acide tartrique et de l'acide malique dans leurs sels alcalino-terreux

Les tartrates et malates alcalino-terreux étant insolubles dans l'eau il est nécessaire de les faire passer en solution au moyen de l'acide chlorhydrique et de procéder à l'élimination des bases alcalino-terreuses.

MODE OPÉRATOIRE

Faire une prise d'essai de sel alcalino-terreux correspondant à une quantité d'acide tartrique ou malique comprise entre 0 g. 30 et 1 g. 20. La faire passer dans un vase à précipitation chaude de 250 cm³ avec 20 cm³ d'eau et porter au B. M. bouillant. Ajouter de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à dissolution com-

plète de la prise d'essai en évitant un excès d'acide. Ajouter ensuite d'un seul coup 25 cm³ de la solution suivante :

Carbonate d'ammoniaque	15 g.
Ammoniaque	50 cm ³
Eau	75 cm ³

Les bases alcalino-terreuses sont précipitées à l'état de carbonates alcalino-terreux ; maintenir encore 5' au B. M. bouillant puis filtrer en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 200 cm³. Bien laver le vase à précipitation chaude et le filtre contenant le précipité avec 25 cm³ d'eau. La fiole jaugée contenant tout l'acide tartrique ou malique à l'état de sel d'ammonium est portée au B. M. et la solution est neutralisée lentement avec de l'acide acétique en présence d'hélianthine.

Quand le gaz carbonique est complètement chassé laisser refroidir entre 16 et 20° et ajouter la solution d'oxalate de potassium et d'antimoine jusqu'au trait 200 si on observe un précipité persistant de Sb (OH)³ dû à l'acétate d'ammoniaque. Sinon n'ajouter de la solution antimoniée que jusqu'à volume de 190 cm³ environ et de la lessive de soude goutte à goutte en présence de phénol-phtaléine, sans obtenir de coloration de celle-ci, jusqu'à précipité persistant.

Compléter à 200 cm³ avec de l'eau distillée, et filtrer sur filtre sec.

A étant la déviation observée en degrés et centièmes de degré, les quantités d'acide tartrique ou malique sont données par les formules :

$$p. \text{ acide tartrique} = \frac{2A}{6,0512}$$

$$p. \text{ acide malique} = \frac{2A}{3,8908}$$

Le procédé nous a donné les résultats suivants :

Tartrate de Calcium

Tartrate de calcium	Acide tartrique	Trouvé	Erreur %
1 g. 24025	0 g. 7155	0 g. 7161	0,08
1 g. 09575	0 g. 6321	0 g. 6362	0,64

Tartrate de Baryum

Tartrate de baryum	Acide tartrique	Trouvé	Erreur %
0 g. 94575	0 g. 4681	0 g. 4627	1,07

Tartrate de Strontium

Au lieu de préparer ce sel de strontium nous l'avons formé à partir de 1 g. 41975 de sel de Seignette et d'une solution de chlorure de baryum et sans l'isoler nous avons continué le dosage.

Sel de Seignette	Acide tartrique	Trouvé	Erreur %
1 g. 41975	0 g. 755	0 g. 757	0,26

Malate de Calcium

Formé à partir de 0 g. 9691 d'acide malique et d'une solution de chlorure de calcium.

Acide malique	Trouvé	Erreur %
0 g. 9691	0 g. 9638	0,55

Malate de Baryum

Formé à partir de 0 g. 9691 d'acide malique et d'une solution de chlorure de baryum.

Acide malique	Trouvé	Erreur %
0 g. 9691	0 g. 9747	0,54

Malate de Strontium

Formé à partir de 0 g. 9691 d'acide malique et d'une solution de chlorure de strontium.

Acide malique	Trouvé	Erreur %
0 g. 9691	0 g. 9638	0,55

3^e PARTIE

Dosage de l'acide tartrique ou malique en présence de substances actives sur la lumière polarisée

A. — ACIDE TARTRIQUE

Si en présence de l'acide tartrique se trouvent des substances actives sur la lumière polarisée, comme les sucres par exemple, il est nécessaire de faire une détermination polarimétrique supplémentaire pour tenir compte de la déviation due à ces substances.

Voici comment il convient de procéder :

Faire une prise d'essai contenant de 2 g. à 3 g. d'acide tartrique et la faire passer dans une fiole jaugée de 50 cm³ ; faire dissoudre dans de l'eau distillée et compléter au trait.

Prélever 10 cm³ de cette solution et les faire passer dans une fiole jaugée de 100 cm³ ; après addition de la solution antimonieuse, continuer le dosage comme nous l'avons indiqué dans la 1^{re} partie de ce chapitre.

La déviation polarimétrique observée (A) est la somme de la déviation de l'acide tartrique transformé en émétique et de celle des substances actives sur la lumière polarisée.

Mettre 10 cm³ de la solution faite avec la prise d'essai dans une fiole jaugée de 100 cm³, ajouter une goutte de solution alcoolique de phénolphthaléine. Neutraliser avec une solution diluée de soude jusqu'à coloration de la phénolphthaléine ; puis, en se servant d'une solution diluée d'acide acétique faire disparaître exactement cette coloration. Compléter à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Cette solution fournit la deuxième détermination (A') dont nous avons parlé plus haut et qui est la somme des déviations des substances actives sur la lumière polarisée et de l'acide tartrique neutralisé.

(A—A') représente la déviation correspondant à l'exaltation rotatoire de l'acide tartrique.

Or, Vles et Vellinger (1) ont montré que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique entre pH 5,09 et pH 13,5 est compris entre $61^{\circ},6 \times 10^{-2}$ et $61^{\circ},10 \times 10^{-2}$. Cette déviation spécifique étant calculée au moyen de la formule,

$$[\alpha] = \frac{\alpha_0}{l \cdot c}$$

où, α_0 est l'angle de déviation observé en degré et centièmes de degrés ;

c, la concentration de la solution en molécules grammes par litre ;

l, la longueur du tube en cm.

Avec la formule classique $\alpha_d = \frac{A \cdot V}{l \cdot p}$ les valeurs ci-dessus deviennent : $41^{\circ},06$ et $40^{\circ},73$.

En admettant la valeur moyenne de $40^{\circ},89$ l'exaltation rotatoire spécifique de l'acide tartrique est égale à :

$$302^{\circ},56 - 40^{\circ},89 = 261^{\circ},67$$

La formule qui permettra le calcul du poids d'acide tartrique dans l'application envisagée est la suivante :

$$p. \text{ acide tartrique} = \frac{(A-A') \times 100}{2 \times 261^{\circ},67} = \frac{A-A'}{5,2334}$$

Voici les résultats obtenus avec cette méthode.

Nous avons préparé la solution suivante :

Acide tartrique	2 g. 50
Saccharose	10 g.
Eau Q.S. pour	50 cm ³

Dans deux fioles jaugées de 100 cm³ nous avons mis 10 cm³ de cette solution correspondant à 0 g. 50 d'acide tartrique. Dans l'une nous avons transformé l'acide

(1) Bull. Soc. chim., 4^e série, t. 37, 1925, p. 842.

tartrique en émétique et dans l'autre nous avons obtenu la neutralité en présence de phénolphtaléine. Les solutions complétées à 100 cm³ nous ont donné les déviations :

$$A = 5^{\circ} 38' \quad A' = 3^{\circ} 2'$$

$$\text{soit : } \frac{A - A'}{2.60} = \frac{5,2334}{5,2334} = 0 \text{ g. 4969 d'acide tartrique et une}$$

erreur de 0,62 0/0.

Remarque. — Si la substance active sur la lumière polarisée se trouvant en présence de l'acide tartrique était du glucose il y aurait lieu de se méfier des inconvénients de la multirotation.

B. — ACIDE MALIQUE

Le procédé à utiliser est semblable à celui que nous venons d'indiquer pour l'acide tartrique ; seule la formule permettant le calcul du poids d'acide malique est différente.

Pour calculer l'exaltation rotatoire spécifique il nous a suffi de connaître le pouvoir rotatoire du malate de sodium.

Schneider (1), en a donné la valeur suivante :

$$\alpha_D^{20} = 0,15202 - 0,3322 q + 0,0008184 q^2$$

Dans cette formule, q représente le poids d'eau contenu dans 100 gr. de solution examinée.

$$\alpha_D^{20} = -9,834 + 0,1692 c + 0,0008184 c^2$$

Si nous transformons cette expression en fonction de la concentration, c'est-à-dire du poids de malate de sodium contenu dans 100 g. de solution examinée, elle devient :

(1) *Liebigs Ann.*, t. 207, 1881, p. 271.

Or, aux dilutions auxquelles nous opérons, c'est-à-dire (0 g. 50 pour 100 cm³), la concentration exprimant le poids de malate dans 100 cm³ devient sensiblement le poids d'acide malique dans 100 g. de solution.

Pour cette concentration le pouvoir rotatoire du malate de sodium est :

$$\alpha_D^{20} = -9^{\circ},73$$

Valeur qui donne pour l'acide malique contenu dans la molécule :

$$\alpha_D^{20} = -12^{\circ},92$$

L'exaltation rotatoire spécifique de l'acide malique sera dans le cas d'application envisagé,

$$12^{\circ},92 + 194^{\circ},54 = 207^{\circ},46,$$

et l'expression permettant le calcul,

$$p. (\text{acide malique}) = \frac{A-A'}{4,1492}$$

Voici les résultats obtenus avec cette méthode :

Nous avons préparé la solution :

Acide malique	2 g. 5
Saccharose	10 g.
Eau Q.S.	50 cm ³

Deux essais, l'un en milieu neutre, l'autre avec l'acide malique transformé en émétique ont été faits à partir de 10 cm³ de la solution ci-dessus et ont donné les résultats suivants :

$$A = +4^{\circ} 32', \quad A' = +2^{\circ} 28'$$

$$\text{Soit : } \frac{A-A'}{4,1492} = \frac{2,06666}{4,1492} = 0 \text{ g. 498 acide malique, et une}$$

erreur de 0,40 0/0.

QUATRIEME PARTIE

Dosage de l'acide tartrique ou malique en présence d'acide citrique

A. — ACIDE TARTRIQUE

Nous avons vu au chapitre précédent que si dans une solution tartrique l'acide citrique existe en proportion égale ou inférieure à celle de l'acide tartrique le dosage pratiqué comme nous l'avons indiqué n'est pas faussé.

Il nous a donc suffi pour étendre la pratique du dosage à tous les mélanges d'acide tartrique et citrique d'employer la méthode *différentielle*. Il suffit pour cela d'ajouter de l'acide tartrique au mélange de façon à être certain d'avoir une quantité d'acide tartrique supérieure à la quantité d'acide citrique.

Voici comment il convient d'opérer :

Prendre 0 g. 30 du mélange : acide tartrique+acide citrique, l'additionner de 0 g. 30 d'acide tartrique et continuer le dosage comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce chapitre.

La quantité d'acide tartrique est donnée par la formule :

$$p = \frac{A}{6,0342} - 0,30.$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont les suivants :

a) 10 cm³ d'une solution contenant :

Acide citrique	0 g. 10
Acide tartrique	0 g. 20

additionnés de 0 g. 30 d'acide tartrique ont donné une déviation de 3° 2'.

soit : $\frac{3.033}{6.0512} - 0,30 = 0$ g. 2014 d'acide tartrique con-

tenu dans la prise d'essai et une erreur de 0,70 0/0 ;

b) 10 cm³ d'une solution contenant :

Acide tartrique 0 g. 10

Acide citrique 0 g. 20

additionnés de 0 g. 30 d'acide tartrique ont donné une déviation de +2° 25' ;

soint : $\frac{2.4166}{6.0512} - 0,30 = 0$ g. 0993 d'acide tartrique con-

tenu dans la prise d'essai et une erreur de 0,70 0/0.

Dans le cas particulier du dosage constitué par la présence de l'acide citrique entre l' « *effervescent lithium citrate* » de la Pharmacopée anglaise (1).

Nous avons utilisé la solution suivante :

Bicarbonate de sodium	5 g. 80
Acide tartrique	3 g. 098
Acide citrique	2 g. 55
Carbonate de lithium	0 g. 25
Eau Q.S. pour	100 cm ³

20 cm³ de cette solution, après transformation de l'acide tartrique en émétique ont donné une déviation de +3° 43' correspondant à 0 g. 6142 d'acide tartrique, avec une erreur de 0,87 0/0.

Le cas de la présence de l'acide citrique avec l'acide tartrique est aussi celui de l' « *effervescent sodium sul-*

(1) The British Pharmacopœia, 1914, p. 235.

La composition de ce sel effervescent est la suivante :

Bicarbonate de sodium	580
Acide tartrique	310
Acide citrique	210
Citrate de lithium	50

phate » (1) et de l' « effervescent sodium phosphate » (2) de la Pharmacopée anglaise.

Pour ces deux sels effervescents nous avons fait les essais suivants : nous avons préparé deux solutions, l'une avec sulfate de sodium : 5 g., l'autre avec phosphate de sodium : 5 g., et avec chacun de ces deux produits :

Bicarbonate de sodium	5 g.
Acide tartrique	2 g. 75
Acide citrique	1 g. 80
Eau Q.S. pour	100 cm ³

De ces deux solutions, nous avons prélevé 10 cm³; après transformation de l'acide tartrique en émétique dans 100 cc.; nous avons obtenu deux déviations semblables de 1° 40'

soit : $\frac{1,666}{6,0512} = 0 \text{ g. } 2754$ d'acide tartrique et une erreur de 0,14 0/0.

Remarque. — Si dans un sel effervescent de composition analogue on supposait l'addition d'acide citrique en quantité supérieure à l'acide tartrique il suffirait d'ajouter une certaine quantité d'acide tartrique pour être certain de se placer dans les conditions requises pour le dosage et de tenir compte de cette addition dans le calcul de la quantité d'acide tartrique de la prise d'essai.

Au besoin, si le cas est douteux il suffirait de faire deux additions d'acide tartrique en quantités différentes; les résultats doivent coïncider tous calculs faits aux erreurs expérimentales près (Voir cinquième partie de ce chapitre).

(1) The British Pharmacopœia, 1914, p. 352.

(2) The British Pharmacopœia, 1914, p. 350.

Les compositions de ces sels effervescents sont les suivantes :

Sulfate de sodium ou phosphate de sodium	500
Bicarbonate de sodium	500
Acide tartrique	270
Acide citrique	180

B. — ACIDE MALIQUE

Même procédé que pour le dosage de l'acide tartrique en utilisant la formule :

$$P = \frac{A}{2,8000} - 0,20.$$

CINQUIEME PARTIE

Dosage de l'acide tartrique ou malique en présence d'acide citrique et de substances actives sur la lumière polarisée

A. — ACIDE TARTRIQUE

Faire deux déterminations comme pour le dosage de l'acide tartrique en présence de substances actives sur la lumière polarisée (troisième partie de ce chapitre). Si l'on suppose que la proportion d'acide citrique est supérieure à celle de l'acide tartrique procéder par la méthode différentielle avec deux additions d'acide tartrique différentes ; les résultats doivent coïncider aux erreurs expérimentales près.

L' « *effervescent Epsom salt* » (1) de la Pharmacopée anglaise renfermant précisément : acide citrique et sucre, nous avons fait sur un mélange correspondant à sa composition :

(1) The British Pharmacopœia, 1914, p. 241.

La composition de ce sel effervescent est la suivante :

Sulfate de magnésium	500
Bicarbonate de sodium	360
Acide tartrique	190
Acide citrique	125
Sucre	105

Sulfate de magnésium	5 g. 00
Bicarbonate de sodium	3 g. 60
Acide tartrique	2 g. 00
Acide citrique	1 g. 25
Sucre	1 g. 05
Eau Q. S.	100 cm ³

les deux essais qui suivent :

dans l'un avec 10 cm³ de la solution ci-dessus l'acide tartrique a été transformé en émétique, dans l'autre 10 cm³ de la solution ont été neutralisés. Complétées à 100 cm³ avec de l'eau distillée, les deux solutions ont donné respectivement les déviations

$$A = 1^{\circ} 21' \quad A' = 17'$$

soit 0 g. 2006 d'acide tartrique et une erreur de 0,30 0/0.

Nous avons fait la même application avec l' « *effervescent sodium citro-tartrate* » (1) de la Pharmacopée anglaise.

et avons obtenu les déviations :

$$A = 1^{\circ} 51' \quad A' = 24'$$

soit : 0 g. 277 d'acide tartrique et une erreur de 0,74 0/0 (dans la solution mère nous avons 0 g. 75 d'acide tartrique pour 100 cm³).

Dans un deuxième essai nous avons supposé ne pas connaître les proportions d'acide tartrique et d'acide citrique et pour être fixé sur la valeur de notre premier dosage, nous avons ajouté de l'acide tartrique.

Parti de 10 cm³ de solution mère (0 g. 275 d'acide tartrique) additionnés de 0 g. 20 d'acide tartrique nous avons obtenu :

$$A = +3^{\circ} 6' \quad A' = +37'$$

(1) The British Pharmacopœia, 1914, p. 345.

La composition de ce sel effervescent est la suivante :

Bicarbonate de sodium	510
Acide tartrique	270
Acide citrique	180
Sucre	150

soit 0 g. 475—0 g. 20 = 0 g. 274 d'acide tartrique et une erreur de 0,37 0/0.

Le chiffre de ce deuxième dosage se rapprochant suffisamment de celui du premier nous en avons conclu que la présence d'acide citrique n'avait pas été gênante dans le premier. Si nous avions obtenu une différence de l'ordre de 2 0/0 ou plus avec un chiffre plus faible au résultat trouvé dans l'essai fait sans addition d'acide tartrique, nous aurions supposé que l'acide citrique se trouvait dans la prise d'essai en proportion plus élevée que l'acide tartrique.

Nous aurions alors fait une deuxième addition d'acide tartrique dont le résultat aurait coïncidé avec celui du deuxième essai, si la proportion d'égalité entre acide tartrique et acide citrique avait été atteinte dans celui-ci, etc.

B. — ACIDE MALIQUE

Procédé rigoureusement identique à celui indiqué pour l'acide tartrique en appliquant la formule

$$\text{p. acide malique} = \frac{A-A'}{4,1492}$$

CONCLUSIONS

Les recherches dont nous venons d'exposer les résultats ont été entreprises afin de mettre au point un dosage polarimétrique *simple et rapide* de l'acide tartrique.

Dans ce but, nous avons cherché à réaliser la transformation de l'acide tartrique en émétique et à lui faire acquérir de ce fait le pouvoir rotatoire de $+302^{\circ},56$ que faisait prévoir la théorie.

1°. — Dans nos premiers essais dont les résultats sont résumés au chapitre II nous avons cherché à utiliser l'acide antimonicitrique. Après une étude sommaire de l'équilibre :

Ac. tartrique + acide antimonicitrique $\rightleftharpoons$ émétique + ac. citrique.
nous avons constaté l'impossibilité d'appliquer cette réaction pour atteindre le but proposé.

2°. — Nous avons alors essayé l'emploi d'une solution d'oxalate de potassium et d'antimoine et avons réussi à obtenir par le procédé que nous indiquons au chapitre III le pouvoir rotatoire théorique de $+302^{\circ},56$.

3°. — L'acide tartrique lévogyre acquiert par le même procédé un pouvoir rotatoire égal et de sens contraire.

4°. — En utilisant la même méthode, nous avons obtenu pour l'acide malique une exaltation rotatoire très élevée : $+194^{\circ},54$.

5°. — A la suite de ces recherches d'ordre théorique nous avons mis au point un mode opératoire permettant d'effectuer pratiquement le dosage de l'acide tartrique dans les composés suivants :

a) Acide tartrique, tartrates alcalins et alcalinoterreux dextrogyres et lévogyres ;

b) Tartrates alcalins en présence de substances actives sur la lumière polarisée ;

c) Tartrates alcalins en présence d'acide citrique ;

d) Tartrates alcalins en présence d'acide citrique et de substances actives sur la lumière polarisée.

5° Les mêmes techniques s'appliquent au dosage de l'acide malique lévogyre, soit libre, soit à l'état de sel alcalin ou alcalinoterreux, en présence ou non d'acide citrique et de substances actives sur la lumière polarisée.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de Thèse,
BOUGAULT.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- AUERBACH (Fr.) und Krüger (D.). — Die polarimetrische Bestimmung der Apfelsäure (*Zeits. Unters. Nahr. Genuss.*, t. 46, 1923, p. 97-154).
- BAUDRAN (G.). — Etudes sur les émétiques (*Ann. Ch. Phys.*, 7^e série, t. 19, 1900, p. 545).
- BESSON (H.). — Dosage polarimétrique de l'acide tartrique par formation d'émétique à l'aide d'un sel antimonieux (*Journ. Pharm. Ch.*, 8^e série, t. 5, 1927, p. 539-544).
- BLANCHETIÈRE (M.-A.). — Sur les combinaisons tartriques de l'antimoine (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 27, 1920, p. 477-490).
- BOUGAULT (J.). — Sur un tartrate d'antimoine (*Journ. Pharm. Ch.*, 6^e série, t. 23, 1906, p. 321-326).
- COLSON (A.). — Essai sur le dosage polarimétrique de l'acide tartrique (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, 1896, p. 158-163).
- DARMOIS (E.). — Recherches sur l'influence exercée par l'acide borique sur le pouvoir rotatoire des acides malique et tartrique (*Journ. Ch. phys.*, t. 23, 1926, p. 130).
- HENDERSON (G.-G.) and Prentice (D.). — The action of certain acidic oxides on salts of hydroxy acids (*Journ. chem. Soc.*, t. 67, 1895, p. 1030-1040).
- KENRICK (Ed. B.) and Kenrick (Fr. B.). — The application of polarimetry to the estimation of tartaric acid in commercial products (*Journ. am. chem. Soc.*, t. 24, 1902, p. 928-944).

- LANDOLT (H.). — Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze (*D. ch. G.*, t. 6, 1873, p. 1075).
- RICHARDSON (F.-W.) and Gregory (J.-C.). — Tartaric acid and tartrates : their polarimetric estimation (*Journ. Soc. chem. Ind.*, t. 22, 1903, p. 405-409).
- SCHNEIDER (G.-H.). — Ueber das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze (*Liebigs Ann.*, t. 207, 1881, p. 271).
- The British Pharmacopœia* (1914). — P. 235, 241, 321, 345, 350, 352.
- VLES (F.) et VELLINGER (E.). — Le pouvoir rotatoire des corps organiques en fonction du pH : l'acide tartrique (*Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. 37, 1925, p. 841-845).
- WILLAMAN (J.-J.). — An optical method for the determination of malic and tartaric acids et the same solutions (*Journ. am. chem. Soc.*, t. 40, 1918, p. 693-704).
- YODER (P.-A.). — A polariscopic method for the determination of malic acid and its application in cane and maple products (*Journ. ind. eng. Chem.*, t. 3, 1911, p. 563-574).
-

TABLES DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
PLAN	4
CHAPITRE I. — <i>Historique des procédés de dosage polarimétrique des acides tartrique et malique.</i>	5
CHAPITRE II. — <i>Résumé des essais effectués en vue d'obtenir une exaltation pratiquement utilisable du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique au moyen de l'acide antimoniocitrique</i>	15
CHAPITRE III. — <i>Mise au point du procédé permettant de transformer intégralement les acides tartrique et malique en émétiques</i>	25
1 ^{re} PARTIE. — <i>Mise au point avec l'acide tartrique dextrogyre</i>	25
2 ^e PARTIE. — <i>Application du procédé à l'acide tartrique levogyre</i>	29
3 ^e PARTIE. — <i>Application du procédé à l'acide malique</i>	30
4 ^e PARTIE. — <i>Étude des conditions d'application pratique du procédé pour l'acide tartrique</i>	31
5 ^e PARTIE. — <i>Étude des conditions d'application pratique du procédé pour l'acide malique. . .</i>	37
CHAPITRE IV. — <i>Applications</i>	43
1 ^{re} PARTIE. — <i>Dosage de l'acide tartrique dans les solutions maliques et les tartrates alcalins.</i>	43

	Pages
Dosage de l'acide malique dans les solutions maliques et les malates alcalins	45
2 ^e PARTIE. — Dosage de l'acide tartrique et de l'acide malique dans leurs sels alcalino-terreux	46
3 ^e PARTIE. — Dosage de l'acide tartrique ou malique en présence de substances actives sur la lumière polarisée	49
4 ^e PARTIE. — Dosage de l'acide tartrique ou malique en présence d'acide citrique	53
5 ^e PARTIE. — Dosage de l'acide tartrique ou malique en présence d'acide citrique et de substances actives sur la lumière polarisée	56
CONCLUSIONS	59
BIBLIOGRAPHIE	61

